

Japanese Patent Publication No. 56827/1994 (H6-56827)

July 27, 1994

Applicant: MATSUSHITA DENKO KABUSHIKI KAISYA

Application No. 258030/1985

Filing Date: November 18, 1985

Laid-Open No. 117313/1987

Laid-Open Date: May 28, 1987

[Title of the Invention]

POLARIZABLE ELECTRODE AND PRODUCTION PROCESS  
THEREOF

[Claim 1]

Polarizable electrode formed from a carbon fiber  
or a carbon powder having an acid functional group in  
concentration of 1.0 milliequivalent per gram or lower  
on the surface thereof.

特公平6-56827

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)7月27日

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>

H 0 1 G 9/00

識別記号 庁内整理番号

3 0 1 A 9375-5E

F I

技術表示箇所

発明の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭60-258030

(22) 出願日 昭和60年(1985)11月18日

(65) 公開番号 特開昭62-117313

(43) 公開日 昭和62年(1987)5月28日

(71) 出願人 999999999

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 吉田 昭彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 西野 敦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 棚橋 一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

審査官 大澤 孝次

(54) 【発明の名称】 分極性電極およびその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の酸性官能基の濃度が1.0ミリ当量/g以下の炭素繊維または炭素粉末より成る分極性電極。

【請求項2】 前記炭素繊維、炭素粉末が比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の活性炭素である特許請求の範囲第1項記載の分極性電極。

【請求項3】 前記表面酸性官能基の濃度が0.2ミリ当量/g以下である特許請求の範囲第1項記載の分極性電極。

【請求項4】 炭素繊維または炭素粉末を還元することにより、その表面酸性官能基の濃度を1.0ミリ当量/g以下にすることを特徴とする分極性電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

2

本発明は、電気二重層キャパシタ、電池などに用いる分極性電極のための炭素繊維、炭素粉末およびその製造法に関するものである。

従来の技術

炭素材料、特に活性炭繊維、活性炭粉末を分極性電極として用いる電気二重層キャパシタなどのエネルギー貯蔵装置は既に知られている。このようなエネルギー貯蔵装置においては、炭素材料から成る分極性電極の表面で、正または負イオンの吸脱による電気二重層の形成反応が主に起きており、この部分での荷電の蓄積が一方の電極反応となる。

現在までに開発されているこの種のエネルギー貯蔵装置の代表的な構成例を第4図、第5図に示す。すなわち、第4図に示すものは、活性炭繊維布より成る分極性電極10、11と、この上のアルミニウム集電極12、13、

セパレータ14、蓋15、ケース16、ガスケット17から成るコイル型のキャパシタであり、分極性電極10、11、セパレータ14には電解液が含浸されている。また第5図に示すものは、正極20が、第2図と同じ活性炭布を分極性電極とし、アルミニウム集電層21を有し、負極は、リチウムをドーピングしたSn-Pb合金22を用いたもので、セパレータ23、ケース24、蓋25、ガスケット26により構成される。電解液にはリチウム塩を電解質としたものを用いている。

活性炭繊維を用いるものの他に、活性炭粉末もしくは、これとバインダとの混合物を用いて上記と同じコイル型に構成したものや、捲回型のものも知られており、いずれの場合も炭素材料の比表面積が容量値を支配する。

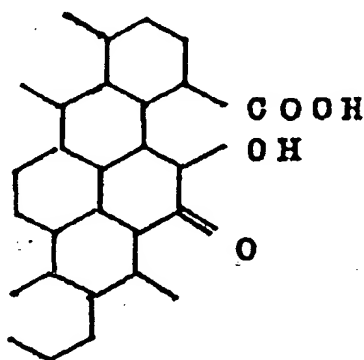
発明が解決しようとする問題点

上記のような炭素電極上に形成される電気二重層容量Cは次式で表わされる。

$$C = \epsilon \frac{s}{l}$$

ここでsは炭素材料の比表面積、lは電気二重層の厚さ、 $\epsilon$ は電解液の誘電率である。この式から比表面積が大きな炭素材料、すなわち活性炭のような材料を電極に用いることにより大容量のエネルギー貯蔵装置が得られることがわかる。エネルギー貯蔵装置の特性を支配する因子として、この他に炭素材料の表面化学構造がある。

活性炭の表面は以下に示すように炭素6員環の重合体に-COOH、-OH、>C=Oなどの官能基が存在する。



そして活性炭表面に純粋な電気二重層を形成するためには、これらの極性官能基ができるだけ少ない方が好ましく、これらを分極性電極として用いた電気二重層キャパシタの容量が大きくなる。さらに-COOH、-OHなどの酸性官能基と電解液とが反応して陽イオン置換や、脱炭酸反応が起きるため、その反応電流に起因してキャパシタの直流漏れ電流も大きくなり、自己放電の増大につながる。

問題点を解決するための手段

本発明は、表面の-COOHや-OHのような酸性官能基の濃度が1.0ミリ当量/g以下の炭素繊維、または炭素粉末により分極性電極を構成するものである。

作用

本発明では、酸性官能基濃度が低い炭素材料を分極性電極として用いるため、得られるエネルギー貯蔵装置の直流漏れ電流が低く、自己放電も最少におさえられる。また、電気二重層形成が官能基の存在により妨げられることも少なくなり、同一の比表面積の炭素材料を用いた時、得られる容量は大きくなる。

第1図は、第4図の構成のキャパシタにおいて、用いる活性炭繊維の表面酸性官能基濃度と直流漏れ電流との関係を示すものである。ここで直流漏れ電流は2.8V60分値であり、電極の直径は5mm、活性炭電極は坪量100g/m<sup>2</sup>のフェノール樹脂系ノボラック活性炭繊維布を用いた。また活性炭の表面酸性基濃度の測定は、次の方法によった。すなわち、500mgの活性炭繊維布を0.2N NaOH水溶液30mlの中に浸漬し、一昼夜室温で振とうする。遠心分離により分離した上澄液10mlを0.2NHClで滴定し、NaOHの濃度を測定することにより活性炭に吸着されたNaのグラム当量数を知る。このグラム当量数が活性炭表面の-COOH、-OH基の当量に相当し、これを1g活性炭当たりの官能基当量に換算する。

第1図のように、-COOH、-OH基の量の少ない活性炭ほどキャパシタの直流漏れ電流が低くなる。これは既述のように、これらの官能基と電解液との反応電流に起因するものと考えられ、官能基濃度が低いほど好ましい。その値は1.0ミリ当量/g以下、さらに好ましくは0.2ミリ当量/g以下である。

第2図は酸性官能基濃度とキャパシタの容量、第3図は官能基濃度とキャパシタのインピーダンス(1KHzでの値)との関係を示すが、いずれも官能基濃度が低い方が優れた特性のキャパシタが得られる。

このように酸性官能基濃度の低い活性炭を得る方法が種々考えられ、その具体的内容については以下の実施例で述べる。

実施例

実施例1

目付100g/m<sup>2</sup>のフェノール樹脂系活性炭繊維布(比表面積2000m<sup>2</sup>/g)を、窒素気流2ℓ/分中500℃、800℃または1000℃で1時間熱処理する。得られた熱処理活性炭繊維布の片面にプラズマ容射法によりアルミニウム層(厚さ300μm)を形成し、これを直径5mmの円形に打抜き電極とする。一対の円形電極とセパレータを用いて第4図のようなキャパシタを構成する。電解液はプロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムパークロレートを溶解したものを用いた。

実施例2

目付100g/m<sup>2</sup>のフェノール樹脂系活性炭繊維布を、1N塩酸ヒドランジ水溶液中に浸漬し、1時間煮沸する。水洗乾燥後、実施例1と同じ構成のキャパシタを組立てる。

## 実施例3

目付100g/m<sup>2</sup>のフェノール樹脂系活性炭繊維布を、室温下2ℓ/分の水素ガス気流中に10分間さらす。得られた活性炭布を実施例1と同じ構成のキャパシタに組立てる。

第1表に実施例1, 2, 3で得られたキャパシタの諸特性を示す。なお容量は1mA放電時の値、漏れ電流は2.8V60分値、インピーダンスは1KHzでの値である。

第 1 表

		キャパシタ特性			活性炭中の酸性官能基濃度 (ミリ当量/g)
		容量 (F)	漏れ電流 (μA)	インピーダンス (Ω)	
実施例1	500℃処理	0.27	50	40	0.8
	800℃処理	0.28	20	35	0.2
	1000℃処理	0.3	10	30	0.1
実施例2		0.28	15	35	0.2
実施例3		0.28	15	35	0.2
従来例		0.25	100	50	1.2

## 実施例4

比表面積500m<sup>2</sup>/gの炭素繊維を実施例1と同じく500℃, 800℃または1000℃で処理し、片面にプラズマ容射によりアルミニウム層(厚さ300μm)を形成し、これを直径の5mmの円形に打抜く。これの正極に用い、負極にリチウムをドーピングしたSn-Pb合金を用いて第5図に示す構成のエネルギー貯蔵装置を組立てる。

第2表に実施例4で得られたエネルギー貯蔵装置の特性を示す。

第 2 表

	特性			活性炭中の酸性官能基濃度 (ミリ当量/g)
	容量 (F)	漏れ電流 (μA)	インピーダンス (Ω)	
500℃処理	1	30	70	0.8
800℃処理	1.3	20	60	0.2
1000℃処理	1.5	10	50	0.1
従来例	1	50	100	1.2

本発明で用いる炭素繊維、炭素粉末は、既述の2つの型

のいずれにおいても炭素の表面の電気二重層形成が電極反応の律速になっているため、その比表面積が大きいことが望ましく、実用的に500m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。この点から、高比表面積でなおかつ強度を有する材料としては、フェノール系ノボラック樹脂、PAN、セルロース、ピッチが適当である。

また活性炭の還元方法として実施例では塩酸ヒドラジン溶液、水素ガスを用いる方法を示したが、この他にも塩酸NaBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub>などの化学還元剤を用いる方法、OCや炭化水素などの還元性ガスと接触させる方法がある。また、炭素粉末についても炭素繊維と同様な作用効果が得られた。

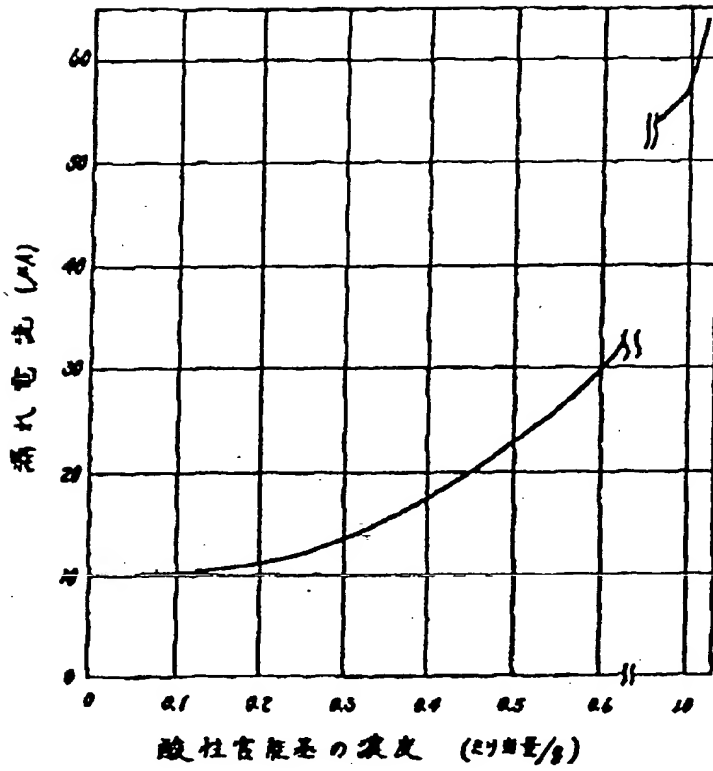
## 発明の効果

以上のように、本発明によれば、直流漏れ電流、インピーダンスが低く、大容量の電気二重層キャパシタなどのエネルギー貯蔵装置を与える分極性電極を得ることができる。

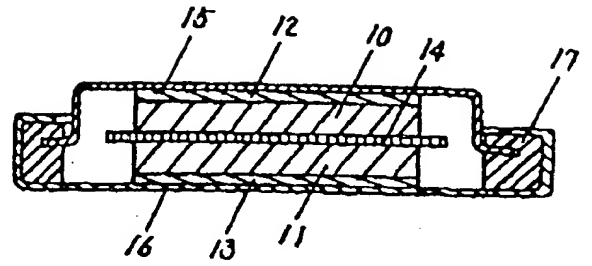
## 【図面の簡単な説明】

第1図は活性炭繊維中の酸性官能基濃度とキャパシタの漏れ電流との関係を示す図、第2図は活性炭繊維中の酸性官能基濃度とキャパシタの容量との関係を示す図、第3図は活性炭繊維中の酸性官能基濃度とキャパシタのインピーダンスとの関係を示す図、第4図はキャパシタの構成例を示す縦断面図、第5図は活性炭繊維と非分極性電極とから構成されるエネルギー貯蔵装置の構成例を示す縦断面図である。

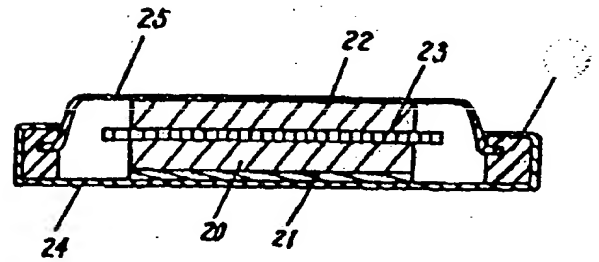
【第1図】



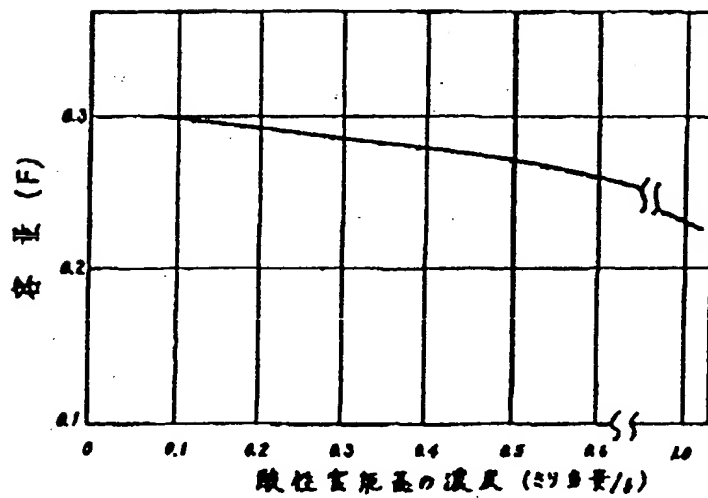
【第4図】



【第5図】



【第2図】



【第3図】

